

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-079168**

(43)Date of publication of application : **22.03.1994**

(51)Int.Cl. B01J 19/00
 B01J 19/12
 C07B 63/00
 C08F 2/18
 C08F 2/48
 C08F 6/00
 C08F 38/00

(21)Application number : **04-238160**

(71)Applicant : **KASAI HITOSHI
OIKAWA HIDETOSHI
ONO KATSUMICHI
NAKANISHI HACHIRO
HITACHI LTD
AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL**

(22)Date of filing : **07.09.1992**

(72)Inventor : **KASAI HITOSHI
OIKAWA HIDETOSHI
ONO KATSUMICHI
NAKANISHI HACHIRO
OKADA SHUJI
MATSUDA HIROO
MINAMI SHINJI
HARI SHINGU NARUWA
TSUNODA ATSUSHI
KOBI AKIO**

(54) PREPARATION OF ORGANIC SUPERFINE PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a superfine particle wherein mol.wt., degree of crystallinity, etc., are controlled in accordance with the use by mixing a soln. of an org. material dissolved in a good solvent in a poor solvent for the org. material being compatible with this solvent and preparing an org. superfine particle consisting of a crystal or an associated body with a specified particle diameter or smaller.

CONSTITUTION: A functional org. material such as a conjugated molecule with a π atom conjugated system and a color element molecule is dissolved in a good solvent such as ethanol. Then, the soln. is mixed in a poor solvent which is compatible with this solvent and is a poor solvent for the org. material, such as water to prepare an org. superfine particle with a particle diameter of at most 1 μ m consisting of a crystal or an associated body. By treating like this, the good solvent dissolving the sample is dispersed as a droplet after it is mixed in the poor solvent and with evaporation gradually, the droplet loses the solvent to make a supersaturated condition and a fine crystal is finally deposited.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	02.03.1995
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	2723200
[Date of registration]	28.11.1997
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-79168

(43)公開日 平成6年(1994)3月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 19/00	N	9151-4G		
19/12	H	9151-4G		
C 0 7 B 63/00	E	7419-4H		
C 0 8 F 2/18	M B J	7442-4 J		
2/48	M D M	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 9(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-238160

(22)出願日 平成4年(1992)9月7日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年3月28日～
3月31日 社団法人応用物理学会主催の「1992年春季第
39回応用物理学会関係連合講演会」において文書をもっ
て発表

(71)出願人 592191243

笠井 均

宮城県仙台市青葉区川内山屋敷67

(71)出願人 592191254

及川 英俊

宮城県仙台市若林区南小泉3-7-10-
508

(71)出願人 592191266

小野 勝道

宮城県仙台市泉区得志2-17-14

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機超微粒子の製法

(57)【要約】

【目的】エレクトロニクス分野の材料として利用可能な
有機超微粒子の提供。

【構成】良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶す
る前記有機材料の貧溶媒中に混入し、粒径1μm以下の
結晶または集合体からなる有機超微粒子の製法。

(2)

特開平6-79168

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、粒径1 μ m以下の結晶または会合体からなる有機超微粒子の製法。

【請求項2】 良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、粒径500nm以下の結晶または会合体からなる有機超微粒子の製法。

【請求項3】 良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、ガンマ線、電子線、X線または光線を照射することを特徴とする請求項1または2に記載の有機超微粒子の製法。

【請求項4】 良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、荷電調整剤を添加して酸性度を変化することを特徴とする請求項1、2または3に記載の有機超微粒子の製法。

【請求項5】 前記有機材料の溶媒に界面活性剤を配合することと特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機超微粒子の製法。

【請求項6】 良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、熱処理して粒径を変化することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の有機超微粒子の製法。

【請求項7】 前記有機材料が π （パイ）電子共役系を有する分子中に2個以上の2重結合または3重結合を有する分子であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機超微粒子の製法。

【請求項8】 良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、粒径1 μ m以下の結晶または会合体からなる有機超微粒子を形成し、該有機超微粒子の表面を他の材料で被覆またはマイクロカプセル化することを特徴とする有機超微粒子の製法。

【請求項9】 良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、粒径1 μ m以下の結晶または会合体からなる有機超微粒子を形成する方法において、前記有機超微粒子が非線形光学材料、色素、生理活性物及びこれらと分子結合または混合可能な化合物とすることを特徴とする有機超微粒子の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、各種エレクトロニクス、医薬品等広範な分野に適用できる有機超微粒子の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年のマイクロエレクトロニクスの進歩により、従来のバルクまたは分子サイズの間隙領域を構成するナノメートル（nm）スケールの超微粒子の材料に対する要求が急増している。上記の微結晶は、特異な

2

表面構造に基づく触媒効果、サイズ効果による光物性、非線形光学特性等の極めて興味深い様々な性質を現示する。これまで、エレクトロニクス、触媒及び非線形光学の分野への適用を意図して、無機半導体、金属及びセラミックスの微結晶の製法が検討されてきた。

【0003】無機材料の微結晶は、一般に電気炉法、ブラズマ法等の気相法またはフリーズドライ法、スプレードライ法等の液相法で調製されてきた。しかし、より高機能が期待される有機材料の微結晶は、これまで不活性ガス中で蒸発させる気相法が数例あるに留まっていた。

【0004】例えば、豊玉善、機能材料 第7巻 6号 44～49頁（1987年6月号）には、アントラセン、ピレン、フタロシアニン等の低分子置有機化合物、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等のポリマ微粒子の気相成長法が記載されている。また、八潮ほか、表面科学 第8巻 5号 434～439頁（1987年）には、ステアリン酸カルシウムの気相法による微粒子作成の記載がある。

【0005】しかし、気相成長法には、（1）高温を要すること、（2）分子量10,000以下程度の低分子置化合物に限られること、等の本質的な制約がある。一般に有機材料は耐熱性が低く劣化し易いため、この方法の適用には限度があり、また、気相法では結晶化度、分子量等を特定の範囲に規定することが難しく、応用する上で問題を生じ易い。そのため、より効率的な製法が望まれていた。

【0006】一方、有機物を含め各種材料の微粒子の製法としては、化学的凝縮法が知られており、例えば、B. ヤーゲンスほか、玉虫訳、「コロイド化学」 20頁及び256頁（1967年培風館出版）には、イオウを無水アルコールに溶解後、水中に注ぎ入れる方法、カロチンをアセトンに溶解後同様に水中に注ぐ方法等が開示されている。しかし、上記を除く大半は無機材料に関するもので、実用上、有意義な機能性有機材料、特に、その結晶性微粒子については何らの報告もなされていなかった。

【0007】また、高分子微粒子を界面活性剤の存在下で重合して得る乳化重合と称される方法があるが、機能性の点で特長の少ないアクリル樹脂、スチレン樹脂等の非晶質汎用高分子類に限定され、同時に製造時の制約から少量の乳化剤の内部への混入が避けられず、均一良質の微粒子は得られなかった。

【0008】他方、通常の溶媒に溶解しないフタロシアニン顔料等の有機顔料を半ば反応させ、硫酸に溶解後、水中に分散、復雑して微小粒子を得るアシドベースティング法が、例えば、F. H. モーザ（Moser）ほか「ザ フタロシアニンズ（The Phthalocyanines）第1巻」35～37頁（1983年CRCプレス出版）に開示されている。これは、多晶質の顔料微粒子を得る特殊方法であり、強酸を用いるために適用できる材料の担

(3)

特開平6-79168

3

類が固定され、かつ、一般に純度が低下するため機能性の点で有為な殆どの有機材料には用いることができなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、用途に応じた望ましい範囲の分子量、結晶化度、粒径を制御した有機超微粒子の製法を提供することにある。

【0010】本発明の他の目的は、実用上有用な π 電子共役系を有する共役系分子及び高分子、色素分子、光導電材料、光記録材料、光学材料、非線形光学材料、導電材料、磁性材料等の機能性有機材料の超微粒子の製法を提供することにある。

【0011】更に、本発明の他の目的は、粒径が $1\mu\text{m}$ 以下、特に、 500nm 以下の有機超微粒子の製法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する本発明の要旨は次のとおりである。

【0013】(1) 良溶媒に溶解した有機材料の溶液を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の結晶または会合体からなる有機超微粒子の製法。

【0014】(2) 良溶媒に溶解した有機材料を、該溶媒と相溶する前記有機材料の貧溶媒中に混入し、粒径 5

4

00nm 以下の結晶または会合体からなる有機超微粒子の製法。

【0015】重合または会合可能な有機高分子モノマまたはその溶液を、該有機高分子モノマの貧溶媒中に分散後、活性電子線、X線または紫外線等の光を照射あるいはアミン等の酸性度変化剤の配合により、必要とされる重合または会合形成を行う方法も含まれる。

【0016】また、前記有機材料の溶媒中に界面活性剤等の荷電調整剤を添加して酸性度を変化することにより必要とされる重合または会合形成を行うことにより有機超微粒子を得る方法も含まれる。

【0017】前記有機材料が π 電子共役系を有する分子中に2個以上の2重結合または3重結合を有する分子からなる有機超微粒子であってもよい。

【0018】次に、本発明において用いられる化合物の例を以下に示す。これらは、非線形光学、色素、生理活性物等の分野で有用な化合物である。なお、本発明はこれらの材料に限定されるものではない。

【0019】(1) 次式で示されるジアセチレン系化合物、及びそれらを重合して得られるポリジアセチレン系化合物

【0020】

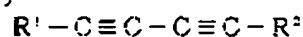
【化1】

(4)

特開平6-79168

5

6



[但し、 R^1, R^2 : $-(CH_2)_4OCONHCH_2COOC_4H_9$

R^1, R^2 : $-(CH_2)_2OCONH(CH_2)_nCH_3$

R^1, R^2 : $-CH_2OSO_2-\text{C}_6\text{H}_4-CH_3$

R^1, R^2 : $-CH_2Cl$

R^1, R^2 : $-CH=CH-\text{C}_6\text{H}_5$

R^1, R^2 : $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}(CH_2)_4CH_3$

R^1, R^2 : $-\text{C}_6\text{H}_2(\text{F})_4-n\text{Bu}$

R^1 : $-H$, R^2 : $-(CH_2)_nCOOH$

R^1 : $-\text{C}_6\text{H}_5$, R^2 : $-(CH_2)_nCOOH$

R^1 : $-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$, R^2 : $-CH_2OH$

R^1 : $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$, R^2 : $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOR}^1$

R^1 : $-(CH_2)_9CH_3$, R^2 : $-(CH_2)_8COOH$

R^1 : $-(CH_2)_nCH_3$, R^2 : $-(CH_2)_mCOOH$

R^1 : $-(CH_2)_nCH_3$, R^2 : $-(CH_2)_mOH$

R^1 : $-(CH_2)_nCH_3$, R^2 : $-(CH_2)_mNH_2$

n, m は 1 ~ 20 の整数、 R^3 は低級アルキル基を示す。]

【0021】(2) 次式で示されるジエン系化合物、及 * 【0022】

びそれらを固相重合して得られる高分子化合物 * 【化2】



【0023】(3) 次式で示される多環芳香族化合物 【化3】

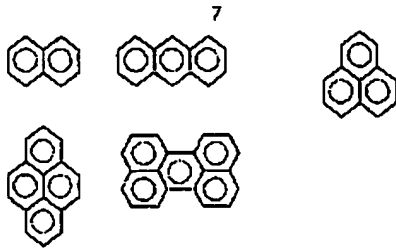
【0024】

59

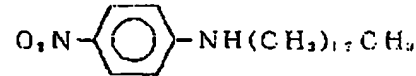
(5)

特開平6-79168

8



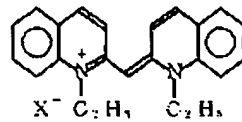
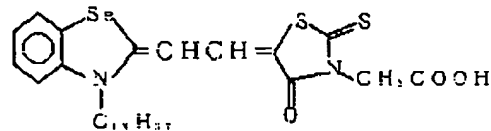
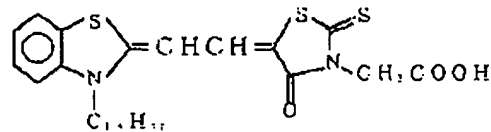
* [0026]
[化4]



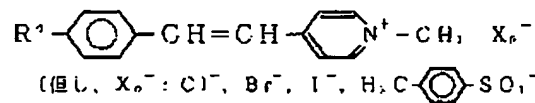
[0027] (5) 次式で示される色素化合物
[0028]
[化5]

[0025] (4) 次式で示される長鎖化合物

*

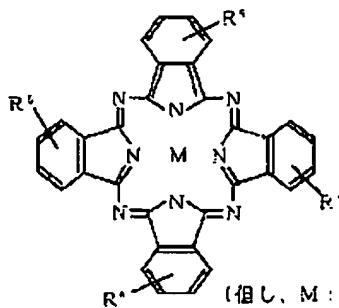


(但し、 X^- : Cl^- , Br^- , I^-)



(但し、 X_o^- : Cl^- , Br^- , I^- , $H_3C-C_6H_4-SO_3^-$)

R^1 : RO^- , R_2N^- , $NC-(R)$ (R は低級アルキル基)



(但し、 M : H , Zn , Cu , Cu)

R' : $-OC_6H_5$, $-OC_6H_4$,
 $-OCH_2CF_3$]

【0029】本発明の製法としては様々な手法が適用できる。典型的なものに下記のエタノール法、熔融法などがあるが、本発明には溶媒変性等容易に類推できる多様な変形があり、これらは全て本発明に包含される。

【0030】エタノール法では、目的とする試料化合物のエタノール溶液をシリンジ、注射器等の注入手段により攪拌している水中に滴下し、必要に応じ界面活性剤を

添加して以下の処理を行う。例えば、シアセチレンモノマ及びその誘導体を試料化合物とする場合は、紫外線(UV)を照射して重合し、対応するポリシアセチレン及びその誘導体高分子の超微結晶粒子を得る。

【0031】また、シアニン色素分子を試料化合物とする場合は、アミンによる処理を行い、対応する色素のJ-会合体の超微結晶粒子を得る。ここで、望ましい性状

(5)

特開平6-79168

9

の超微粒子を得るには、溶液の濃度、滴下の条件、水温、攪拌速度、界面活性剤の種類、その滴下後の安定性、紫外線強度及び照射時間、アミン処理時間等の処理条件を最適範囲に選定する必要がある。

【0032】有機材料の濃度としては、飽和濃度乃至これの1/100程度の範囲が望ましい。水に対するエタノール溶液の量としては、飽和溶解量乃至これの1/100程度が望ましい。滴下時の攪拌速度としては、500～1000rpm程度が望ましい。上記より低速ではマイクロエマルジョン化もしくは凝集を生じ易く、また、高速では液中に複雑な流れを生じて好ましくない。

【0033】特に限定されるものではないが、ジアセチレンモノマ誘導体等の場合を例述すると、溶液濃度は 10^{-3} ～ 10^{-2} M（モル濃度）の範囲で、濃度が増すに伴い粒径も増す傾向がある。アントラセン等の多環芳香族化合物、シアニン色素等の色素化合物及び長鎖化合物では、最適濃度は 10^{-3} ～ 10^{-2} Mといくぶん低濃度側に存在する傾向がある。

【0034】水温は0～90℃の範囲であり、最小粒径を与える最適温度は室温付近に存在する。低温側では、結晶成長の速度が大きくなって粒径が増大し、高温側では粒径のコントロールが困難となり易い。

【0035】紫外光照射は1～90分の範囲であるが、材料及び粒径によっては、著しく短時間の方が好適な場合もある。

【0036】界面活性剤はSDS（ラウリル硫酸ナトリウム）等が好適であるが使用しなくてもよい。

【0037】注入滴下の条件として、液滴形状もしくはジェット流類似の噴出形状とする方法があるが、ジェット流の場合の方が粒径は小さい。但し、過度に流速を増しても、水の粘性のために効果は減少する。

【0038】本発明における溶媒としては、水、アルコール類、ケトン類、エステル類、芳香族、ハロゲン系化合物等様々なものが使用できる。有機材料を有機溶剤に溶解し水中に注入する方法、有機溶剤の溶液を有機溶剤中に注入する方法がある。注入の方法としては、シリンジによるのが簡便で好ましいが、注入速度、溶解性、温度、攪拌状態を満足する方法であれば特に限定しない。分散後の処理としては、紫外線、電子線等による光重合、熱重合、またはアミン等による酸性度制御等の公知の技術が適用できる。

【0039】一方、溶融法では、試料化合物の結晶粒子を水中で攪拌、超音波振動を加えながら分散した状態で加熱を行い、次いで冷却することにより超微結晶粒子を得る。この時、水温、保持時間、超音波振動の有無、攪拌速度、冷却速度等の最適範囲を選定する。

【0040】本発明の有機超微粒子は、それ自身、液中または固体中に分散、他の材料との混合、他の材料の被覆等様々な形状にて利用することができる。また、分散のマトリックスとしては高分子、ガラス、半導体、ゾル

10

ゲル物、ゼオライト等が用いられる。

【0041】本発明により、 π （パイ）電子共役系高分子の粒径、分子量の整った単分散の有機超微粒子が得られる。また、粒径の揃った多環芳香族分子結晶を用いることにより、励起子（エキシトン）形成を詳細に解析することが可能となる。更に、色素分子の微結晶の粒径とJ-会合体形成の関連性に関し、定量的な検討が可能となる。

【0042】

10 【作用】本発明により、有機超微結晶粒子が得られる理由は未だ判明していないが、微略次のように推定される。

【0043】試料化合物を溶解させたエタノール溶液は、水中に投入後液滴（ドロップレット）として分散し、次第に蒸発もしくはエタノールの水相へ溶出により、該液滴は溶媒を失って過飽和状態となり、終には微結晶を析出するものと考えられる。水中に界面活性剤等が存在すると該液滴が水中で安定化し、溶媒消失及び過飽和状態への移行が阻害されることがある。

20 【0044】

【実施例】以下実施例を用いて、本発明を更に詳細に説明する。

【0045】〔実施例1〕下記〔化6〕で示す構造の4-BCMU〔5,7-(ビス-1,12-n-ブチルカルボキシメチレン-ウレタン)ドデカジン〕80mgを5mlのエタノール中に溶解し、 3.2×10^{-2} Mの溶液とした。

【0046】

〔化6〕 $R-C \equiv C-C \equiv C-R$

30 （但し、Rは $(CH_2)_4$ 、 $OCONHCH_2COOC_4H_9$ を示す）次に、室温で10mlの純水をビーカー中にて攪拌し、これに50 μ lの上記4-BCMU溶液をマイクロシリンジを用いて滴下した。滴下開始直後から白色の沈殿が形成するが、更に、攪拌しつつ、数分で全量を滴下し分散液とする。少量の該分散液を石英のセルに移し、高圧水銀灯を照射して光重合した。照射時間は、1、3、5、20分の4種類である。

【0047】得られたポリジアセチレン微粒子の吸収スペクトルを図1に示す。627及び573nmに吸収極大を示し、ポリ-4-BCMU高分子であることが確認できた。627nmの極大は、照射時間と共に増加するものの、3分の時を最大として、以降低下した。3分照射後のものを走査電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、図2に示すように、一辺が約100～200nmのサイズの立方体ないし直方体形状の良好な微結晶粒子1が形成されていることを確認した。なお、図3は図2のSEM写真の模写図である。

【0048】なお、照射時間20分の場合のSEMによる粒子形状の観察結果では、3分の場合に比べその形状はやゝ不明瞭となる、これは、過剰な紫外線照射によっ

(7)

特開平6-79168

11

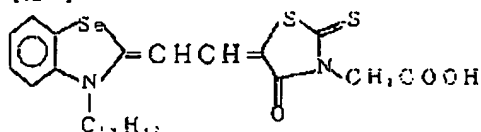
て重合終了後の高分子粒子の表面層が一部解離したものと見受けられる。

【0049】〔実施例2〕前記、実施例1と同様にして4-BCM Uの溶液を作製し、ジェット流状に急激に純水中に噴射して、紫外線照射したところ、粒径約20 nmのポリ-4-BCM U微結晶粒子を得た。得られた高分子微粒子のSEMで観察したところ、粒径約20 nmのサイズの立方体ないし直方体形状の良好な微結晶が形成されていることを確認した。

【0050】〔実施例3〕下記〔化7〕で示すメロシアニン色素MCSe-C18〔3-カルボキシメチル-5〔2-(3-オクタデシル-2-ベンゾセレンゾリニリデン-エチリデン-ローダニン)〕〕をエタノール溶液から水中に分散し、アミン処理してJ-会合体の微粒子分散体を製造した。

【0051】

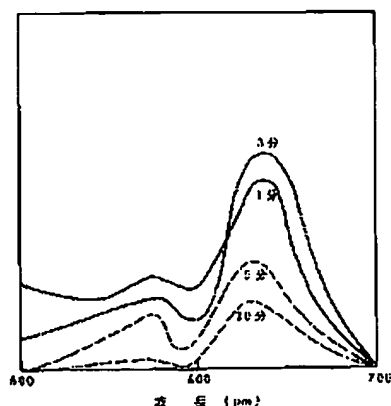
〔化7〕



【0052】図4はアミンの処理時間を0、100、200及び1000分と変化した時の吸収スペクトルの変化を示すグラフである。アミン添加により、明瞭なJ-会合体の鋭い吸収極大が出現する。ところが、その分散液の性状は色素溶液と殆ど変わらず、SEMによる観察の結果、極めて超微粒子に分散し、粒径約20 nmのサ

【図1】

図 1



12

* イズの立方体ないし直方体形状の良好な微結晶が形成されていることを確認した。

【0053】〔実施例4〕下記〔化8〕で示す長鎖化合物PNA-C18 (N-オクタデシル-4-ニトロアニリン)を実施例3と同様にして超微粒子化した。得られた微粒子のSEMによる観察の結果、極めて超微粒子に分散し、約100~300 nmのサイズの直方体形状の良好な微粒子が形成されていることを確認した。

【0054】

〔化8〕



【0055】

〔発明の効果〕本発明により、各種エレクトロニクス、医薬品等の広範な分野に適用できる1 μm以下の有機超微粒子を得ることができる。

〔図面の簡単な説明〕

【図1】実施例1の有機微結晶粒子のUV吸収スペクトルである。

【図2】実施例1の有機微結晶粒子のSEM写真である。

【図3】図2の有機微結晶粒子のSEM写真の模写図である。

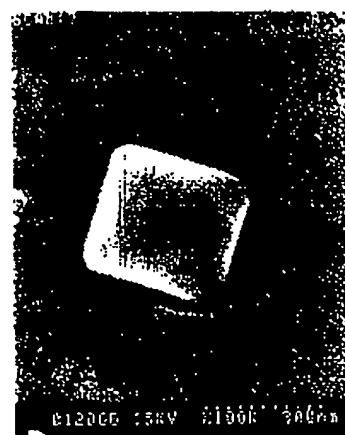
【図4】実施例3の有機微結晶粒子のUV吸収スペクトルである。

〔符号の説明〕

1…微結晶粒子、2…ガラス基板

【図2】

図 2



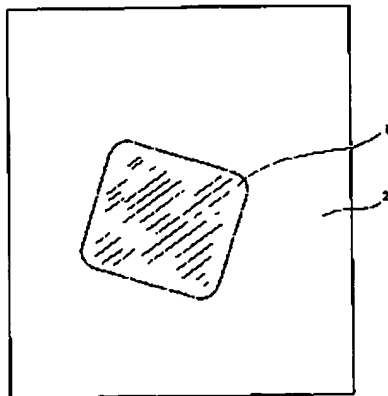
BEST AVAILABLE COPY

(8)

特開平6-79168

【図3】

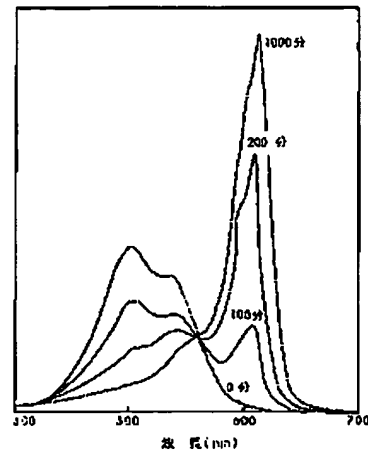
図 3



1 ... 微結晶粒子 2 ... ガラス基板

【図4】

図 4



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 5/00	M F K	7242-4J		
38/00	M P U	8415-4J		
(71)出願人 592191276 中西 八郎 宮城県仙台市宮城野区若竹2-3-20-404			(72)発明者 中西 八郎 宮城県仙台市宮城野区若竹2-3-20-404	
(71)出願人 000005108 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地			(72)発明者 岡田 修司 茨城県つくば市京1丁目1番4 工業技術院 繊維高分子材料研究所内	
(74)上記5名の代理人 弁理士 高橋 明夫 (外1名)			(72)発明者 松田 宏雄 茨城県つくば市京1丁目1番4 工業技術院 繊維高分子材料研究所内	
(71)出願人 000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号			(72)発明者 南 信次 茨城県つくば市京1丁目1番4 工業技術院 繊維高分子材料研究所内	
(74)上記1名の指定代理人 工業技術院物質工学工業技術研究所長 (外2名)			(72)発明者 ハリ シング ナルワ 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内	
(72)発明者 笠井 均 宮城県仙台市青葉区川内山屋敷67			(72)発明者 角田 敦 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内	
(72)発明者 及川 英俊 宮城県仙台市若林区南小泉3-7-10-508			(72)発明者 向尾 昭夫 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内	
(72)発明者 小野 勝道 宮城県仙台市泉区将監2-17-14				